

DERWENT-ACC-NO: 1968-15526Q

DERWENT-WEEK: 196800

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn of polyoxymethylene foams using volatile blowing

PATENT-ASSIGNEE: CELANESE CORP[CELA]

PRIORITY-DATA: 1964US-0379385 (June 30, 1964)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
DE 1282971 B		N/A
000	N/A	
CA 798394 A		N/A
000	N/A	

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1282971B

BASIC-ABSTRACT:

Oxymethylene polymers are homogenised with uni-or polyvalent alcohols, ketones, alkanolamines, esters, ethers and/or amides, if necessary mixed with water, under pressure and with applied heat to form a foam.

A copolymer of trioxane with 2% ethyleneoxide (27.0%) was mixed with water (28.83%), methanol (43.24%) and ammonia (0.73%), then heated in a closed vessel to 170 deg.C. at a pressure of c. 14 kg/cm². When the pressure was released, the solvent evaporated leaving the polymer in a form containing internal cavities. The shining foam produced on solidification was washed with acetone and dried giving material with bulk density of 40 kg/m³.

TITLE-TERMS: PRODUCE POLYOXYMETHYLENE FOAM VOLATILE BLOW

DERWENT-CLASS: A00

1/20/12

CPI-CODES: A05-H02; A08-B04; A11-B06; A12-S04;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 01- 034 080 138 180 198 27& 336 448 449 491 575 581
681 692
720



AUSLEGESCHRIFT

1 282 971

Nummer: 1 282 971
 Aktenzeichen: P 12 82 971.9-43 (C 36249)
 Anmeldetag: 29. Juni 1965
 Auslegetag: 14. November 1968

1

Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zum Herstellen von Schaumstoffen aus unter Normalbedingungen festen Oxymethylenpolymeren durch Auftreiben derselben mit einer flüchtigen organischen Flüssigkeit. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Oxymethylenpolymere mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Ketonen, Alkanolaminen, Estern, Äthern und/oder Amiden, gegebenenfalls in Mischung mit Wasser, unter Druck in der Wärme homogenisiert und die organische Flüssigkeit anschließend unter Druckverminderung verdampft.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf Oxymethylenhomopolymere anwendbar, wie sie durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan erhalten worden sind, jedoch vorzugsweise zur Herstellung von Schaumstoffen aus Copolymeren, in denen zwischen den Oxymethylengruppen, die den größeren Teil der Polymermoleküle bilden, andere Gruppen verteilt sind, die benachbarte Kohlenstoffatome enthalten und Glieder in der Polymerkette bilden.

Die thermische Stabilität der Polymeren kann wie üblich durch Einführung stabiler endständiger Äther- oder Estergruppen erhöht werden, jedoch kann im Falle von Copolymeren erheblich bessere thermische Stabilität erreicht werden, wenn endständige Oxymethylengruppen durch gelenkten thermischen oder hydrolytischen Abbau entfernt werden. Die Polymeren können natürlich mit üblichen Stabilisatoren vermischt werden, z. B. insbesondere einer Kombination eines Antioxydants mit einem die Kettenspaltung verhindernden Mittel, z. B. eines substituierten Bisphenols mit einer Verbindung, die dreiwertigen Stickstoff enthält. Bevorzugt werden Polymere, die 0,4 bis 15 Molprozent Oxyäthylengruppen enthalten, verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders gut für Oxymethylenpolymere, weil diese ungewöhnliche Löslichkeitseigenschaften haben. Die üblichen Lösungsmittel lösen diese Polymeren bei normalen oder mäßig erhöhten Temperaturen wenig. Bei Siedetemperatur aber (bei Normaldruck) lösen die niederen Alkohole und Ketone und deren wäßrige Gemische die Polymeren leicht oder mischen sich mit den geschmolzenen Polymeren. Diese Eigenschaft wird bei der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung ausgenutzt. Ein Gemisch des Polymeren mit einer Flüssigkeit, die nur bei Siedetemperaturen (bei Normaldruck) ein Lösungsmittel für das Polymere ist, wird unter Druck erhitzt, bis sich ein homogenes Gemisch gebildet hat. Der Druck wird schlagartig entspannt. Dadurch verdampft das Lösungsmittel schnell. Meist wird der Druck nur auf Normaldruck gesenkt, jedoch kann er auch auf Unter-

Herstellen von Polyoxymethylen-Schaumstoffen

Anmelder:

Celanese Corporation of America,
 New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Dr.-Ing. K. Schönwald,
 Dr.-Ing. Th. Meyer
 und Dr. J. F. Fues, Patentanwälte,
 5000 Köln 1, Deichmannhaus

Als Erfinder benannt:

George Wayne Polly jun., Corpus Christi, Texas
 (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 30. Juni 1964 (379 385)

2

druck erniedrigt werden. Durch die Abkühlung des Gemisches als Folge dieser Verflüchtigung wird das Polymere fest. Durch die plötzliche Dampfbildung entstehen Hohlräume im Polymeren, es wird aufgetrieben und erstarrt zu einem festen Schaumstoff.

Beliebige verdampfbare Lösungsmittel für Oxymethylenpolymere können verwendet werden. Gegebenenfalls können auch Gemische gebraucht werden, z. B. Gemische von Wasser mit gewissen organischen Verbindungen, z. B. mit den nachstehend genannten Alkoholen, mit Ketonen, z. B. Aceton, Methyläthylketon, Dimethylketon, Äthylisopropylketon, Diäthylketon, Methyl-n-propylketon, Hexanon-2 und Hexanon-3, Alkanolaminen, z. B. Mono-, Di- und Triäthanolamin und Mono-, Di- und Trimethanolamin, Estern, z. B. Methylacetat, Isopropylacetat, t-Butylacetat, Methylformiat, Äthylformiat, n-Propylformiat, Äthylpropionat, mit Äthern, z. B. Methylisopropyläther, n-Propyläther, Isopropyläther, Methylal, m-Dioxan und p-Dioxan, Dimethylformamid und Anisol.

Geeignet sind Alkohole mit 1 bis 20 C-Atomen, nämlich aliphatische Alkohole, z. B. Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Isobutylalkohol, sek. Butylalkohol, t-Butylalkohol, die Amylalkohole, die Hexylalkohole, Octylalkohole einschließlich Caprylalkohol, Decylalkohol, Laurylalko-

DT 1 282 971

hol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol und β -Methoxyäthylalkohol; aromatische Alkohole, z. B. Benzylalkohol, α -Phenyläthylalkohol, β -Phenyläthylalkohol, o-Methylbenzylalkohol, Diphenylcarbinol, Triphenylcarbinol, o-Äthylbenzylalkohol, p-Propylbenzylalkohol, 2-Methylolbenzylalkohol, 3-Äthylolbenzylalkohol und 3-Methylol- α -phenyläthylalkohol; cycloaliphatische Alkohole, z. B. Cyclopentylcarbonyldicyclohexyl-1,1'-diol, 1,2-Dimethylcyclopentan-1,2-diol, Cyclopentylalkohol, 1,2-Dimethylcyclopentylalkohol, 1-Methylcyclohexylalkohol, 3-Methylcyclohexylalkohol, 2-Propylcyclopentylalkohol, 2,2-Dimethylcyclopentylalkohol, Cyclopentyläthylmethylol und Cyclohexyläthylmethylol. Einige mehrwertige Alkohole werden bereits vorstehend erwähnt. Als weitere Alkohole kommen in Frage Äthylenglykol, Glycerin, Diäthylenglykol, Pentamethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Quercit, Inosit, 1,8-Octandiol und 1,3,7-Octandiol.

Die Oxymethylenpolymerlösung kann im allgemeinen 2 bis 85 Gewichtsprozent des Polymeren enthalten. Es ist zweckmäßig, der Lösung eine geringe Menge eines alkalischen Materials, wie Ammoniak, zuzusetzen, um den pH-Wert der Lösung bei 7 oder darüber zu halten und dadurch einen Abbau durch saure Bedingungen zu verhindern.

Gemäß der Erfindung können Schaumstoffe mit Raumgewichten zwischen 30 und 1350 kg/m³, gewöhnlich zwischen 300 und 1350 kg/m³, gebildet werden. Die Schaumstoffe sind häufig stark glänzend und geschmeidig. Im allgemeinen haben die Hohlräume im Schaumstoff einen mittleren Durchmesser von 2,5 μ bis 2,5 mm. Sie machen 5 bis 80% des Volumens des Schaumstoffs aus.

Ausführungen zu Erfindungshöhe und technischem Fortschritt

Keines der in der Veröffentlichung von Salzmänn, »Schaumkunststoffe und ihre Entwicklung«, Gummi und Asbest — Plastische Massen, 1955, beschriebenen Verfahren ist mit dem der vorliegenden Erfindung vergleichbar, auch nicht das besonders hervorgehobene, unter e) beschriebene Verfahren. Dort ist nämlich angegeben, daß das Kunstharz mit niedrigsiedenden Flüssigkeiten, die das Kunstharz nicht lösen, angefeuchtet werden soll, während erfindungsgemäß ja gerade Flüssigkeiten verwendet werden sollen, die unter bestimmten Bedingungen das Oxymethylenpolymere auflösen. Somit handelt es sich bei dem Verfahren der Erfindung nicht nur um ein für die Herstellung von Oxymethylenpolymer-Schaumstoffen neues, sondern um ein grundsätzlich neues Verfahren.

Abgesehen davon, daß, wie soeben erläutert, ein der Erfindung entsprechendes Verfahren für die Herstellung von Schaumstoffen aus anderen Kunststoffen nicht bekannt ist, war es außerordentlich überraschend, daß es möglich ist, aus einer Lösung eines Kunststoffes durch Verdampfen des Lösungsmittels einen Schaumstoff zu gewinnen; denn aus der Lösung eines Kunststoffes wird beim Verdampfen des Lösungsmittels normalerweise kein Schaumstoff erhalten, sondern meist nur eine gegebenenfalls mit einigen Poren und Lufern durchsetzte Masse.

Darüber hinaus handelt es sich bei den Schaumstoffen aus Oxymethylenpolymeren um völlig neue

Produkte. Oxymethylenpolymere zählen zu den Kunststoffen, die wegen ihrer besonderen und für viele Zwecke günstigen Eigenschaften in der Technik außerordentlich geschätzt werden. Im Zusammenhang mit der Erfindung nehmen sie aber eine klare Sonderstellung ein; denn sie sind in einer Reihe von Lösungsmitteln, die bei normalen oder mäßig erhöhten Temperaturen kaum Einfluß auf die Polymeren haben, bei Temperaturen, bei denen diese Lösungsmittel unter Normaldruck siedend, löslich. Hierauf beruht ja gerade das Verfahren der Erfindung, das ein Gemisch aus Polymeren und einem nur bei Temperaturen oberhalb seines Siedepunktes bei Normaldruck das Polymere lösenden Lösungsmittel unter Druck bis zur Bildung eines homogenen Gemisches erhitzt und hieraus dann bei Aufhebung des Druckes der Schaumstoff gebildet wird.

Keines der bisher üblichen Verfahren der Schaumstoffherstellung wurde auf diese Art und Weise durchgeführt, noch konnte der Fachmann aus den bekannten Verfahren eine Anregung entnehmen, die ihn zum Erfindungsgegenstand geführt hätte. Um zu dem zweifellos neuen Verfahren zu gelangen, bedurfte es eindeutiger erfinderischer Überlegungen.

Es darf auch nicht unberücksichtigt bleiben, daß mit dem Erfindungsgegenstand ein erheblicher technischer Fortschritt auf dem Gebiet der Oxymethylenpolymeren verbunden ist; denn gerade die Möglichkeit, Oxymethylenpolymere nun auch in Form von Schaumstoffen herstellen zu können unter Erhaltung der sonstigen ausgezeichneten chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Polymeren, eröffnet völlig neue Anwendungsmöglichkeiten für diese Kunststoffe, die eine erhebliche Bereicherung der Technik darstellen.

Das in den folgenden Beispielen verwendete Oxymethylenpolymere war ein Copolymeres von Trioxan mit etwa 2 Gewichtsprozent Äthylenoxyd. Das Polymere war durch Entfernung endständiger Oxymethylengruppen und chemisch durch Zusatz von 0,1% Cyanoguanidin und 0,5% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol) stabilisiert.

Beispiel 1

Das Oxymethylenpolymere wurde zu einem Gemisch von Wasser, Methanol und Ammoniak in solchen Mengenverhältnissen gegeben, daß das Endgemisch 27,20 Gewichtsprozent Oxymethylenpolymerisat, 28,83 Gewichtsprozent Wasser, 43,24 Gewichtsprozent Methanol und 0,73 Gewichtsprozent Ammoniak enthielt. Das Gemisch wurde in einem geschlossenen Gefäß auf eine Temperatur von 170°C bei einem Druck von etwa 14 kg/cm² erhitzt. Der Druck wurde schlagartig auf Normaldruck entspannt. Das Lösungsmittel verflüchtigte sich, und das Polymere wurde in einer Form mit inneren Hohlräumen ausgefällt. Während es noch die Hohlräume besaß, erstarrte es unter Bildung eines glänzenden Schaumstoffs, der nach Waschen mit Aceton und Trocknen ein Raumgewicht von etwa 40 kg/m³ hatte.

Beispiel 2

Eine Lösung, die etwa 15 Gewichtsprozent des Oxymethylenpolymeren in einem Lösungsmittelgemisch aus etwa 60 Gewichtsprozent Methanol und 40 Gewichtsprozent Wasser enthielt, wurde in einem Stahlgefäß, das mit einem kleinen Jamesbury-Ventil am Boden versehen war, auf etwa 160°C bei einem Druck von etwa 10,5 kg/cm² erhitzt. Beim Öffnen des Ventils

wurde der Inhalt des Gefäßes herausgedrückt. Sobald das Material sich außerhalb des Gefäßes befand, verflüchtigte sich das Lösungsmittel, und ein Strang aus Oxymethylenpolymerschaumstoff mit einem Durchmesser zwischen 1,6 und 4,8 mm wurde erhalten. In anderen Apparaturen wurden bei Verwendung anderer Ventilöffnungen Stränge verschiedener Dicke hergestellt.

Patentanspruch:

Verfahren zum Herstellen von Schaumstoffen aus unter Normalbedingungen festen Oxymethylenpolymeren durch Auftreiben derselben mit einer

flüchtigen organischen Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxymethylenpolymere mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Ketonen, Alkanolaminen, Estern, Äthern und/oder Amiden, gegebenenfalls in Mischung mit Wasser, unter Druck in der Wärme homogenisiert und die organische Flüssigkeit anschließend unter Druckverminderung verdampft.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Salzmann, »Schaumkunststoffe und ihre Entwicklung«, Gummi und Asbest — Plastische Massen, Heft 7 bis 10, 1955.